

На правах рукописи

**Тарасова Наталия Александровна**

**Высокотемпературный протонный транспорт в сложных  
кислород-дефицитных оксифторидах с  
перовскитоподобной структурой**

02.00.04-физическая химия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель	доктор химических наук, старший научный сотрудник Анимица Ирина Евгеньевна
Официальные оппоненты	Бронин Димитрий Игоревич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, заведующий лабораторией кинетики  Штин Сергей Анатольевич, кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры аналитической химии
Ведущая организация	ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится 14 марта 2013 года в 15-00 часов  
на заседании диссертационного совета Д 212.285.23  
на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург,  
пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский  
Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Неудачина Л.К.

**Актуальность.** В последнее время одной из актуальных задач химического материаловедения является поиск новых керамических материалов с заданными свойствами для использования в различных электрохимических устройствах. Среди них особое место занимают протонные электролиты, так как протон, как носитель заряда, в силу своей специфики способен проявлять высокую подвижность, тем самым обеспечивая значимый уровень транспортных свойств. Благодаря селективному транспорту протонов, многие протонные твердые электролиты уже нашли практическое применение в качестве мембран таких устройств, как топливные элементы, водородные насосы и сенсоры, электролизеры для получения водорода, мембранные реакторы (де)гидрирования углеводородов.

Среди сложнооксидных соединений, проявляющих протонную проводимость, перспективными являются фазы со структурой перовскита или производной от нее. Наличие вакантных позиций в анионной подрешетке способствует возможности диссоциативного поглощения паров воды и проявлению протонной проводимости. Кислородные вакансии могут задаваться как акцепторным допированием, так и являться следствием структурного разупорядочения. Максимальный кислородный дефицит реализуется для перовскитоподобных фаз со структурным разупорядочением кислородной подрешетки с общей формулой  $A_2B_2O_5$  ( $A_2BB'O_5$ ), которые способны поглощать до 1 моль воды на формульную единицу.

Для браунмиллерита  $Ba_2In_2O_5$ , перспективного протонного проводника, с целью оптимизации его транспортных свойств наиболее полно изучено допирование А- и В-катионных подрешеток [1]. Однако изучение анионного замещения может открыть принципиально новые пути для модификации структуры и свойств соединений, поскольку динамика кислородной подрешетки определяет подвижность протонов и, в итоге, протонную проводимость. Можно полагать, что введение в анионную подрешетку ионов другой природы значительным образом повлияет на подвижность кислорода и, как следствие, протонов. При этом близость ионных радиусов ионов кислорода и фтора ( $r(O^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $r(F^-) = 1.33 \text{ \AA}$  [2]), их электронных конфигураций и электроотрицательностей создают благоприятные предпосылки для синтеза новых F<sup>-</sup>-замещенных фаз. С другой стороны, перспективные транспортные характеристики и относительная простота перовскитоподобных структур делают такие твердые растворы удобными модельными объектами для проверки различных моделей ионного переноса в системах с двумя сортами подвижных анионов. В связи с этим, комплексное изучение нового класса фтор-замещенных анион-дефицитных фаз с перовскитоподобной структурой является актуальной задачей.

Работа выполнялась в рамках грантов РФФИ №10-03-01149а и 12-03-31234 мол\_а, Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы

(ГК № 14.740.11.1292) и Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (ГК № 11.519.11.6002).

**Целью данной работы** являлось получение перовскитоподобных оксифторидов на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , а также изучение влияния анионного гетеровалентного замещения  $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$  на процессы гидратации и ионный, в частности, протонный транспорт.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- синтез фторсодержащих сложнооксидных фаз  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ),  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$  ( $0 \leq y \leq 0.24$ ),  $\text{Ba}_{2+0.5z}\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_z$  ( $0 \leq z \leq 0.3$ ) и  $\text{Ba}_{4-0.5k}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-k}\text{F}_k$  ( $0 \leq k \leq 0.3$ ) и их физико-химическая аттестация;
- изучение процессов гидратации, определение количества поглощенной воды в зависимости от температуры и концентрации допанта;
- установление форм протонсодержащих групп и мест их предпочтительной локализации;
- комплексное исследование электрических свойств при широком варьировании параметров внешней среды ( $T$ ,  $p\text{O}_2$ ,  $p\text{H}_2\text{O}$ ) и состава твердого раствора.

**Научная новизна заключается в следующем:**

Впервые синтезированы твердые растворы составов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ ,  $\text{Ba}_{2+0.5z}\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_z$  и  $\text{Ba}_{4-0.5k}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-k}\text{F}_k$ , установлены границы областей гомогенности. На основе комплекса методов (рентгеновская дифракция, ИК-, КР-спектроскопия) изучены особенности структуры, в том числе локальной. Установлено, что ионы  $\text{F}^-$  изоморфно замещают ионы  $\text{O}^{2-}$  и участвуют преимущественно в тетраэдрической координации индия. Показано, что введение ионов  $\text{F}^-$  в кислородную подрешетку приводит к сокращению расстояния  $\text{In}-\text{O}$  в экваториальной плоскости.

Доказано, что полученные оксифториды способны к обратимому поглощению паров воды, увеличение концентрации фтора приводит к уменьшению степени гидратации. Определен состав протонсодержащих групп и места их локализации в структуре гидратированных оксифторидов. Установлено, что основной формой нахождения протонов являются кристаллографически неэквивалентные гидроксо-группы.

На основе комплексного исследования транспортных свойств проведен анализ величин и вкладов парциальных проводимостей в зависимости от условий внешней среды и состава твердого раствора. Установлена стабильность оксифторидов в широком интервале температур и парциального давления кислорода. Доказано, что они являются протонными проводниками при  $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм и  $T < 500^\circ\text{C}$ . Впервые обнаружено, что введение в анионную подрешетку небольших концентраций ионов фтора способствует увеличению подвижности как кислорода, так и протонов, и, соответственно, росту протонной проводимости.

### **Практическая значимость:**

Получены сведения о фазовых равновесиях в тройной системе BaO-BaF<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые имеют справочный характер.

Установленные закономерности влияния состава и внешних факторов (температура, состав газовой фазы) на величину протонной и кислородной проводимости являются основой для оптимизации ионного транспорта кислородно-ионных и протонных электролитов.

Показано, что введение малых концентраций фтора в структуру сложных оксидов позволяет увеличить кислородно-ионную и протонную проводимость, что может быть рекомендовано как общий способ увеличения ионной электропроводности кислородно-ионных и протонных проводников с перовскитоподобной структурой.

**Апробация работы.** Результаты настоящей работы представлены и обсуждены на Пятой и Шестой Российских конференциях «Физические проблемы водородной энергетики» (г.Санкт-Петербург, 2009, 2010); XVII, XVIII и XIX Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г.Москва, 2010, 2011, 2012); Международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований» (г.Одесса, Украина, 2010); XX, XXI и XXII Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г.Екатеринбург, 2010, 2011, 2012); XLVI Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии (г.Москва, 2010); I Международной научно-практической конференции «Наука и современность» (г.Новосибирск, 2010); 10-ом и 11-ом Международном Собрании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черногоровка, 2010); Всероссийских международных научно-практических конференций с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (г.Улан-Удэ, 2010, 2011); V Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире» (г.Санкт-Петербург, 2011); Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (г. Черногоровка, 2011); 18th International Conference on Solid State Ionics (Warszawa, Poland, 2011); Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках всероссийского фестиваля науки (г.Казань, 2011); XIV и XV Международных междисциплинарных симпозиумах «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (г.Ростов-на-Дону, 2011, 2012); VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики - ЭХЭ-2011» (г.Саратов, 2011); XI Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (г. Екатеринбург, 2012).

**Публикации.** Материалы диссертационной работы представлены в 34 публикациях, в том числе в 5 статьях журналов, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов и 29 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 153 страницах, работа содержит 11 таблиц, 133 рисунка, список литературы насчитывает 110 наименований.

### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** представлены литературные данные по исследованию ионного и протонного переноса в перовскитоподобных сложнооксидных соединениях. Проведен обзор высокотемпературных протонных проводников, формирующихся при допировании катионных подрешеток  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . Отмечено, что возможность анионного допирования для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  практически не изучена, а данные по замещению ионов кислорода на фторид-ионы отсутствуют. Отдельно рассмотрены фторсодержащие сложные оксиды, обладающие практически важными физико-химическими свойствами.

**Во второй главе** подробно описаны экспериментальные методики, используемые в настоящей работе.

Все исследуемые фазы получены твердофазным методом из предварительно осушенных  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ . Гидратированные образцы получены медленным охлаждением ( $1^\circ/\text{мин}$ ) с  $1000^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$  в атмосфере влажного воздуха ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=2\cdot 10^{-2}$  атм). Количество поглощенной воды контролировалось методом термогравиметрии.

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре Bruker Advance D8 ( $\text{CuK}\alpha$  – излучение при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА,  $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$  с шагом  $0.05^\circ\theta$  и экспозицией 1 секунда на точку). Уточнение структуры проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программ FullProf. Исследования проводились в ЦКП ИЕН УрФУ.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, для определения локального химического состава использовали приставку рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора JEOL JED-2300 (ИХТТ УрО РАН).

ИК-спектры гидратированных фаз записывали на ИК - Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот от 50 до  $600\text{ см}^{-1}$  и от 400 до  $4000\text{ см}^{-1}$  (ЦКП ИЕН

УрФУ). Спектры комбинационного рассеяния света (КР) были получены на спектрометре Renishaw-1000 (Ar<sup>+</sup>-лазер,  $\lambda=514.5$  нм) (ИБЭХ УрО РАН).

Термогравиметрические исследования (ТГ) и изучение дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на термоанализаторе TG STA 409 PC Luxx (Netzsch) в атмосфере аргона. Для анализа отходящих газов использовался квадрупольный масс-спектрометр QMS 403C Aëlos (Netzsch).

Для измерения электрических характеристик образцы формировали в виде таблеток, температура и время спекания фаз подбирались индивидуально. Плотность полученной керамики составляла 80-85%. Измерения электропроводности проводили двухконтактным методом в интервале температур 200-1000°C при варьировании парциального давления кислорода ( $p_{O_2}=0.21 \div 10^{-20}$  атм) и паров воды ( $p_{H_2O}=3.5 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2}$  атм).

Влажная атмосфера ( $p_{H_2O}=2 \cdot 10^{-2}$  атм) достигалась барботированием через насыщенный раствор бромида калия воздуха, очищенного от CO<sub>2</sub>. Сухая атмосфера ( $p_{H_2O}=3.5 \cdot 10^{-5}$  атм) – путем циркуляции воздуха последовательно через хлорид кальция и порошок пентаоксида фосфора. Значения  $p_{H_2O}$  фиксировали с помощью измерителя влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Исследования общей проводимости проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1Гц-1МГц с использованием измерителя параметров импеданса ИПИ-3. Полученные результаты обрабатывались с помощью программы “EQUIVALENT CIRCUIT”.

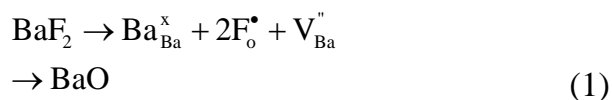
Значение парциального давления кислорода задавали и контролировали с помощью кислородного насоса и датчика, изготовленных из твердого электролита ZrO<sub>2</sub> (10 мол% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Числа переноса определяли методом ЭДС при реализации пароводяной концентрационной ячейки с разделенными газовыми пространствами.

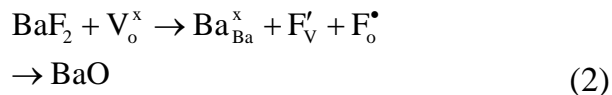
Для дифференциации ионной проводимости в сухой атмосфере использовали поляризационный метод. Методика заключалась в приложении небольшого постоянного потенциала поляризации к ячейке с Pt-электродами, блокирующими F<sup>-</sup>-транспорт, и последующем наблюдении за изменением силы тока в цепи во времени.

**В третьей главе** представлены результаты исследований кристаллической структуры образцов обезвоженных и гидратированных форм методом рентгеновской дифракции, локальной структуры методами ИК- и КР-спектроскопии, а также морфологии поверхности порошков с помощью сканирующей электронной микроскопии.

В работе было осуществлено частичное замещение ионов кислорода на фторид ионы ( $F^- \rightarrow O^{2-}$ ) в индате бария Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по двум механизмам. С одной стороны, введение фтора не приводило к изменению количества вакансий кислорода, но сопровождалось образованием вакансий в катионной подрешетке бария: Ba<sub>2-0.5x</sub>[V<sub>Ba</sub>]<sub>0.5x</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>F<sub>x</sub>[V<sub>O</sub>]<sub>1</sub> (уравнение 1):



С другой стороны, введение фтора обуславливало уменьшение анионных вакансий в исходной структуре в соответствии с формулой  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y[\text{V}_\text{o}]_{1-0.5y}$  (уравнение 2):



Твердые растворы  $(\text{Ba}_2\text{Ba}_{0.25z})(\text{Ba}_{0.25z}\text{In}_2)\text{O}_5\text{F}_z$ , где в В-подрешетке часть ионов индия  $\text{In}^{3+}$  замещена ионами бария  $\text{Ba}^{2+}$ , для удобства представления записывались как  $\text{Ba}_{2+0.5z}\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_z$ .

Рентгенографически установлены области гомогенности твердых растворов на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ :  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ),  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$  ( $0 \leq y \leq 0.24$ ),  $\text{Ba}_{2+0.5z}\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_z$  ( $0 \leq z \leq 0.30$ ). Однофазные образцы изоструктурны  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  (пр.гр. *Icmm*, орторомбическая сингония). По данным рентгеновского микроанализа катионный состав образцов соответствовал зашихтованному  $\pm 2$  ат.%. В пределах областей гомогенности с ростом концентрации фтора сохранялась общая зависимость незначительного уменьшения параметра  $b$  и объема элементарной ячейки при практически неизменных значениях параметров  $a$  и  $c$  (рис.1). Наличие фазового перехода «порядок-беспорядок», описанного в литературе для недопированного  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [3], для исследованных оксифторидов подтверждено методом высокотемпературной рентгенографии. То есть, исследуемые соединения сохраняли типичные структурные переходы, свойственные структуре браунмиллерита.

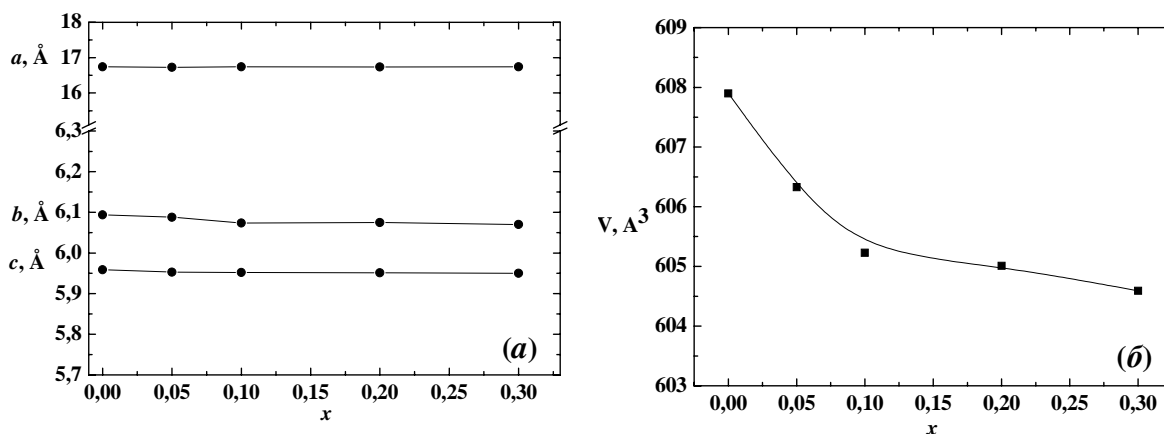


Рис.1. Концентрационные зависимости параметров решетки (а) и объема ячейки (б)  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$

Исследование структуры гидратированных  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ),  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq y \leq 0.24$ ) и  $\text{Ba}_{2+0.5z}\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq z \leq 0.30$ ) показало, что они относятся к тетрагональной модификации (пр. гр. *P4/mmm*) и являются производными от структуры  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ . Используемая запись общего состава гидратированных фаз, как  $\text{ABO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , является формальной, так как не отражает



реальных форм кислородно-водородных групп, но удобной для сравнения. Каких-либо примесных фаз, появление которых возможно при гидролизном разложении соединений, не было обнаружено.

Синтезированные фтор-замещенные фазы  $\text{Ba}_{4-0.5k}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-k}\text{F}_k$  на основе  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ , характеризующегося статистическим распределением вакансий кислорода, являются однофазными в интервале  $0 \leq k \leq 0.3$  и обладают кубической структурой перовскита (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ).

Локальная структура оксифторидов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ ,  $\text{Ba}_{2+0.5z}\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_z$ ,  $\text{Ba}_{4-0.5k}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-k}\text{F}_k$  была изучена при помощи методов ИК- и КР-спектроскопии. В качестве типичных ИК-спектров приведены данные для твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  (рис.2). Имеющиеся в литературе сведения для перовскитных и перовскитоподобных структур позволили выделить в ИК-спектрах три группы линий, соответствующие фундаментальным колебаниям [4]. В области до  $160 \text{ см}^{-1}$  фиксировались полосы, относящиеся к колебаниям катионной подрешетки  $\text{Ba}^{2+}$ , причем наиболее интенсивным являлся сигнал с частотой  $145 \text{ см}^{-1}$ . Деформационное колебание связи  $\text{O-In-O}$  фиксировалось в виде полосы  $390 \text{ см}^{-1}$  как для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , так и для фтор-замещенных составов. Валентное колебание связи  $\text{In-O}$  проявлялось широкой несимметричной полосой  $500-570 \text{ см}^{-1}$ , которая с увеличением концентрации фтора уменьшалась по интенсивности и сужалась. Низкочастотная полоса этого дуплета смещалась в более высокочастотную область, что свидетельствовало о уменьшении длины связи  $\text{In-O}$ .

Отличительной особенностью спектров оксифторидов являлось наличие полосы поглощения  $435 \text{ см}^{-1}$ , характеризующей валентное колебание связи  $\text{In-F}$ . Она не изменяла своего положения при гидратации, а ее интенсивность увеличивалась с ростом концентрации фтора.

В ИК-спектрах  $\text{Ba}_{4-0.5k}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-k}\text{F}_k$  в области валентных колебаний связей металл-кислород была зафиксирована широкая несимметричная полоса  $570-430 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная наложением колебаний связей  $\text{Zr-O}$  и  $\text{In-O}$ .

Спектры КР представлены на примере твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ . В спектрах безводных образцов выделены три группы линий: колебания катионной подрешетки бария ( $130 \text{ см}^{-1}$ ), деформационные колебания связи  $\text{O-In-O}$  ( $295$  и  $325 \text{ см}^{-1}$ )

и валентные колебания связи  $\text{In-O}$  ( $530$  и  $605 \text{ см}^{-1}$ ) (рис.3). Данные колебания характерны для структуры браунмиллерита и были зафиксированы как для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , так и для полученных в его основе оксифторидов. Особенностью

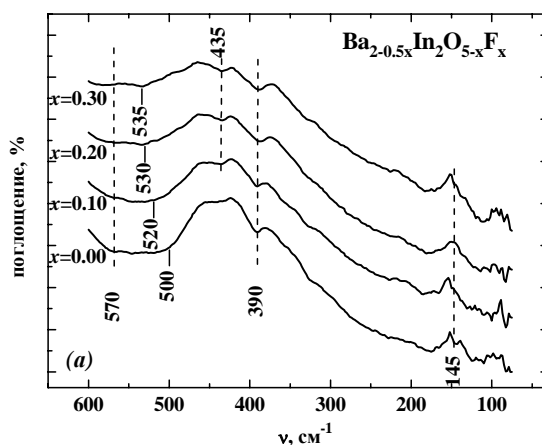


Рис.2. ИК спектры безводных образцов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$

спектров последних являлось появление дополнительных сигналов 400 и 830  $\text{см}^{-1}$ . Пик 400  $\text{см}^{-1}$  характеризовал колебание связи In-F, а высокочастотный пик 830  $\text{см}^{-1}$  был обусловлен появлением в структуре коротких связей индий-кислород.

Гидратация оксифторидов приводила к существенному изменению вида их КР-спектров (рис.4), обусловленному изменением правил отбора при переходе от орторомбической симметрии к тетрагональной.

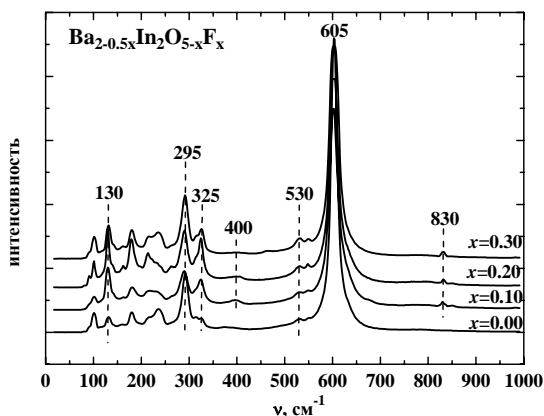


Рис.3. КР-спектры безводных образцов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$

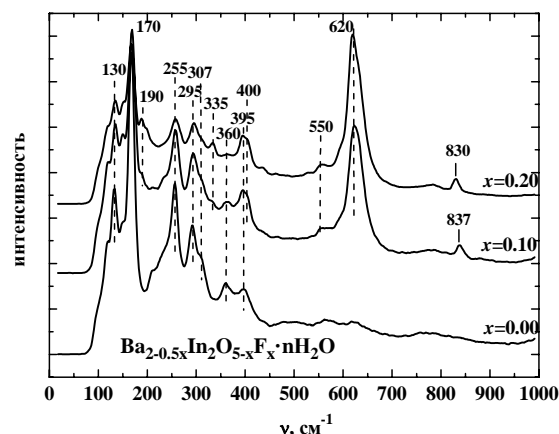


Рис.4. КР-спектры гидратированных образцов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$

В четвертой главе представлены результаты исследования термических свойств гидратированных оксифторидов и состояния кислородно-водородных групп в них.

По данным ТГ, для всех фтор-замещенных фаз на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  потеря массы наблюдалась в температурном интервале 300-500 $^{\circ}\text{C}$ , что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, было обусловлено выходом  $\text{H}_2\text{O}$ , и сопровождалась эндотермическим эффектом. Других возможных летучих веществ ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HF}$ ) не было обнаружено.

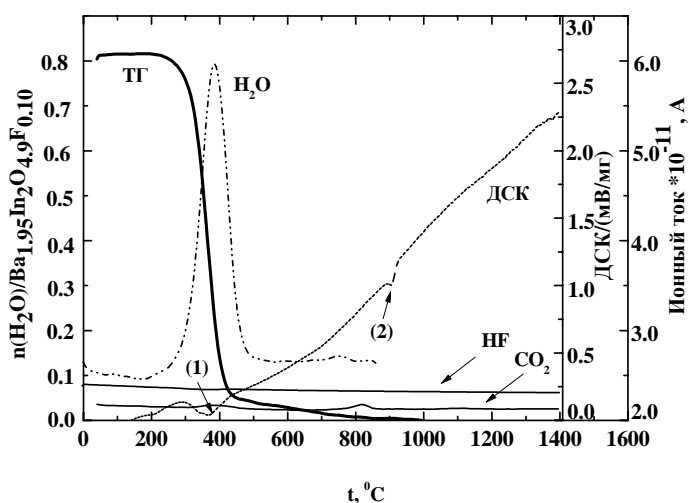


Рис.5. Данные ТГ, ДСК и масс-спектрометрии для гидратированного образца  $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

В качестве примера на рис. 5 представлены данные для гидратированного образца  $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.10$ ).

Степени гидратации оксифторидов уменьшались с увеличением содержания  $\text{F}^-$ , причем увеличивалось расхождение экспериментальных значений с теоретическими степенями гидратации, рассчитанными, исходя из предположения

полного заполнения молекулами воды вакансий кислорода в соответствии с формулами  $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x[V_o]_1$ ,  $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y[V_o]_{1-0.5y}$  (рис.6, кривые (1) и (3)).

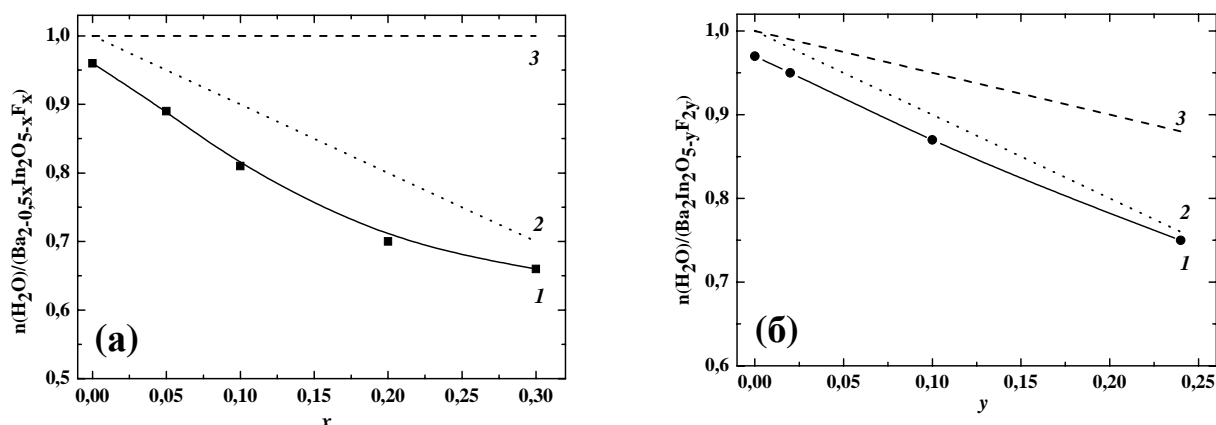


Рис.6. Концентрационная зависимость степени гидратации твердых растворов  $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$  (а) и  $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$  (б): (1)– экспериментальная; (2) – рассчитанная с учетом смешанного координационного окружения индия, (3) – рассчитанная с учетом номинального количества вакансий кислорода

Данный факт может быть обусловлен появлением в структуре оксифторидов тетраэдров  $[InO_3F]$ , не способных к трансформации в октаэдры при гидратации. Степени гидратации, рассчитанные с учетом смешанного окружения индия, хорошо коррелировали с экспериментальными данными (рис.6, кривые (1) и (2)).

Твердые растворы  $Ba_{4-0.5k}In_2Zr_2O_{11-k}F_k$  характеризовались близкими степенями гидратации 0.60-0.70 моль воды на формульную единицу, что коррелировало со значением для недопированного образца  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$  (0.62 моль). Данный факт связан с равновероятным участием фтора в октаэдрической и тетраэдрической координации индия.

Анализ кислородно-водородных групп осуществлялся с помощью метода ИК-спектроскопии. Типичные спектры оксифторидов на основе  $Ba_2In_2O_5$ , представлены на примере твердых растворов  $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x \cdot nH_2O$  (рис.7). Для всех фаз регистрировалась широкая полоса в области валентных колебаний  $2800-3550\text{ см}^{-1}$ , подтверждавшая присутствие кислородно-водородных групп. В области деформационных колебаний фиксировались две близкорасположенные полосы с частотами  $1370$  и  $1420\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к деформационным колебаниям М-ОН групп. То есть, единственной формой нахождения кислородно-водородных групп являлись гидроксо-группы. Полос, свидетельствующих о локализации протонов на атомах фтора, не было обнаружено. Данный факт может быть объяснен образованием положительного дефекта  $F_o^\bullet$ .

Сложный вид полосы  $2800-3500\text{ см}^{-1}$  свидетельствовал о наложении нескольких сигналов, то есть, о наличии  $OH^-$ -групп с различным кристаллографическим положением и, соответственно, с разной степенью их участия в водородных связях. С увеличением концентрации фтора происходило

перераспределение вкладов от различных  $\text{OH}^-$ -групп. На фоне общего понижения интенсивности сигнала уменьшалась интенсивность полосы  $\sim 2960 \text{ см}^{-1}$ , что обусловлено снижением числа гидроксильных групп, вовлеченных в сильные водородные связи. Высокочастотная полоса ( $3530 \text{ см}^{-1}$ ), наоборот, усиливалась, что свидетельствовало о росте вклада свободных  $\text{OH}^-$ -групп. Смещение полос 3390 и  $2960 \text{ см}^{-1}$  в сторону более низких частот свидетельствовало об образовании более прочных водородных связей.

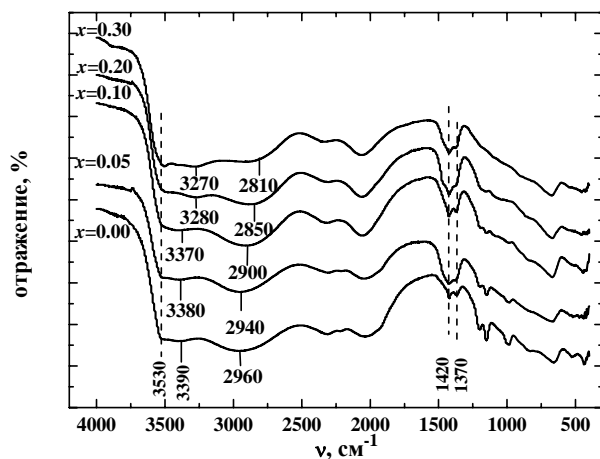


Рис.7. ИК-спектры гидратированных образцов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в области высоких частот

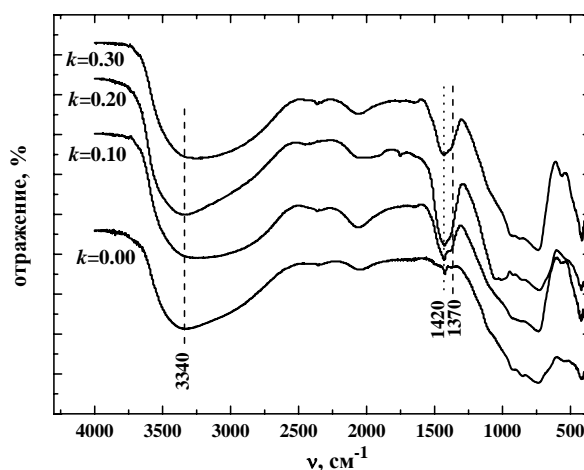


Рис.8. ИК спектры гидратированных образцов  $\text{Ba}_{4-0.5k}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-k}\text{F}_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в области высоких частот

Полоса валентных колебаний  $\text{OH}^-$ - групп  $3600\text{--}2900 \text{ см}^{-1}$  в спектрах  $\text{Ba}_{4-0.5k}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-k}\text{F}_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$  являлась более однородной, что свидетельствовало об энергетической однородности образующихся в процессе гидратации  $\text{OH}^-$ -групп (рис.8). Низкочастотная полоса, характеризующая присутствие  $\text{OH}^-$ -групп, осложненных водородными связями, была менее выражена. В области деформационных колебаний спектры характеризовались дублетными полосами поглощения  $1370$  и  $1420 \text{ см}^{-1}$ , типичными для всех исследуемых фаз.

**В пятой главе** представлены исследования транспортных свойств, определены вклады парциальных проводимостей при варьировании  $T$ ,  $p\text{O}_2$ ,  $p\text{H}_2\text{O}$  и состава твердых растворов.

Типичный вид температурных зависимостей электропроводностей оксифторидов представлен на примере образца  $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10}$  ( $x=0.10$ ) (рис.9). Для всех твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ ,  $\text{Ba}_{2+0.5z}\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_z$  при температуре  $\sim 900^\circ\text{C}$  наблюдалось скачкообразное увеличение проводимости, обусловленное изменением симметрии структуры с орторомбической на тетрагональную (пик (2) на ДСК-кривой, рис.5). При этом данный фазовый переход был смещен в область более низких значений относительно недопированного  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . Ниже  $600^\circ\text{C}$  была зафиксирована чувствительность электропроводности к

присутствию паров воды, что свидетельствует о появлении протонного вклада проводимости.

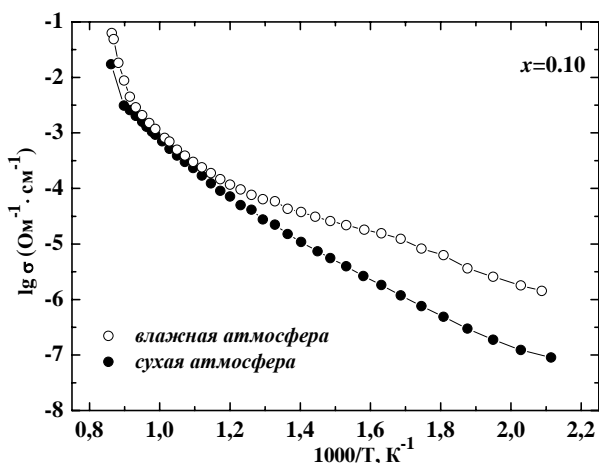


Рис.9. Температурные зависимости общей электропроводности для  $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_{2.0}\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10}$

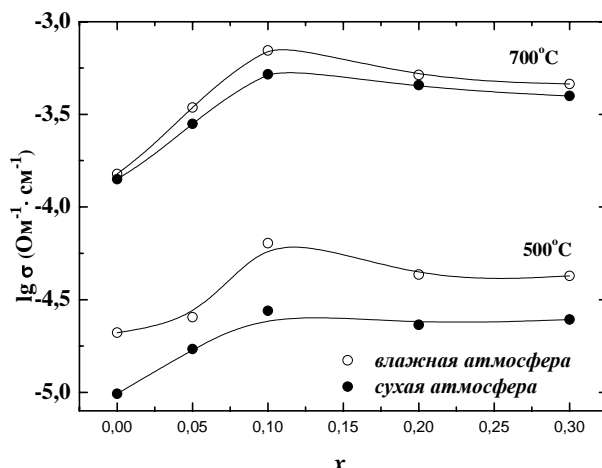


Рис.10. Концентрационная зависимость общей проводимости твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_{2.0}\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  при 700°C и 500°C

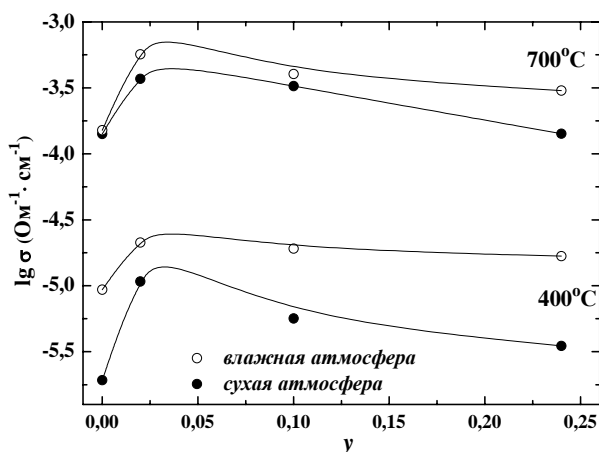


Рис.11. Концентрационная зависимость общей проводимости твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2.0}\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$  при 400°C и 700°C

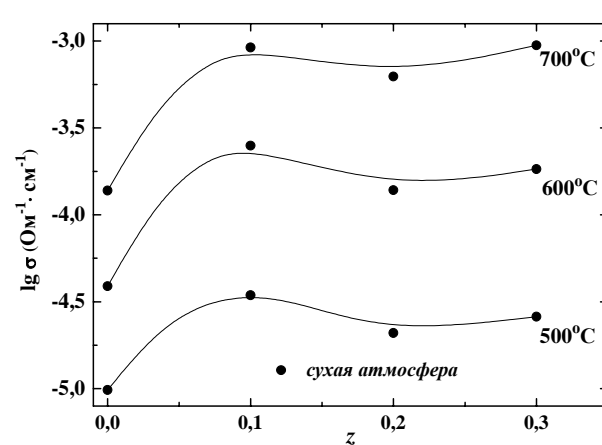


Рис. 12. Концентрационная зависимость общей проводимости твердых растворов  $\text{Ba}_{2+0.5z}\text{In}_{2.0}\text{O}_5\text{F}_z$  при 700°C, 600°C и 500°C

На рис. 10-12 представлены концентрационные зависимости электропроводности оксифторидов. Для всех твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_{2.0}\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Ba}_2\text{In}_{2.0}\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$  и  $\text{Ba}_{2+0.5z}\text{In}_{2.0}\text{O}_5\text{F}_z$  значения проводимости проходили через максимум при небольших концентрациях фтора ( $x=0.10$ ,  $y=0.02$ ,  $z=0.10$ ) как в сухой, так и во влажной атмосфере. Дальнейший рост концентрации допанта приводил к некоторому уменьшению электропроводности.

Температурные зависимости электропроводности твердых растворов  $\text{Ba}_{4-0.5k}\text{In}_{2.0}\text{Zr}_{2.0}\text{O}_{11-k}\text{F}_k$  представлены на примере состава  $k=0.10$  (рис. 13). Появление протонного вклада проводимости наблюдалось во влажной атмосфере ниже 550°C ( $E_a=0.42$  эВ). Для данных твердых растворов сохранялась тенденция роста проводимости при малых концентрациях фтора, выявленная для оксифторидов на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_{2.0}\text{O}_5$  (рис.14).

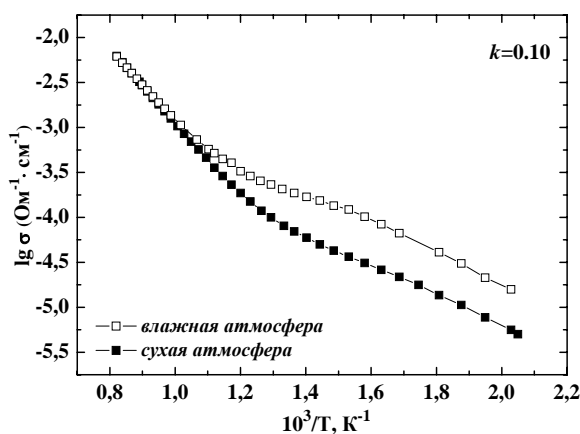


Рис.13. Температурные зависимости общей электропроводности для  $Ba_{3,95}In_2Zr_2O_{10,9}F_{0,10}$

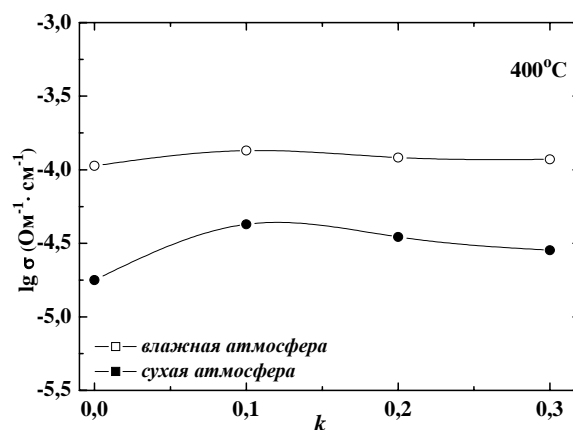


Рис.14. Концентрационные зависимости общей проводимости твердых растворов  $Ba_{4-0,5k}In_2Zr_2O_{11-k}F_k$

Для твердых растворов  $Ba_{2-0,5x}In_2O_{5-x}F_x$  и  $Ba_2In_2O_{5-0,5y}F_y$  были получены зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода ( $pO_2=0.21 \cdot 10^{-20}$  атм) в температурном интервале 500-1000°C в атмосферах различной влажности (рис.15 и 16). Независимо от механизма и количества внедренного допанта для исследуемых составов сохранялись основные закономерности, характерные для недопированного  $Ba_2In_2O_5$ .

В *сухой атмосфере* ниже 700°C в области высоких парциальных давлений кислорода ( $pO_2 > 10^{-4}$  атм) зависимости носили положительный характер, что характеризовало появление электронной проводимости *p*-типа (уравнение 3):



В области средних и низких значений  $pO_2$  ( $pO_2 < 10^{-4}$  атм) электропроводность не зависела от давления кислорода, что указывало на преобладающий вклад ионной проводимости. При температуре выше 750°C область  $pO_2$ -независимости проводимости наблюдалась во всем исследуемом интервале, что свидетельствовало о доминирующем ионном типе проводимости в широком интервале  $pO_2$ .

Во *влажной атмосфере* наиболее значимое увеличение проводимости наблюдалось в области плато, обусловленное образованием протонных дефектов. Локализация протона на кислороде, стоящем в регулярной позиции, приводила к появлению дефекта  $OH_o^{\bullet}$ , а на кислороде, пришедшем от молекулы воды и занявшем структурную вакансию – к появлению  $OH_v'$  (уравнение 4):



В области высоких  $pO_2$  в результате взаимодействия оксида с молекулами воды согласно уравнению 5 концентрация дырок  $h^{\bullet}$  уменьшалась, одновременно с этим увеличивалась концентрация протонов, обладающих меньшей подвижностью.

Это обуславливало менее значимые эффекты увеличения электропроводности во влажной атмосфере относительно сухой.

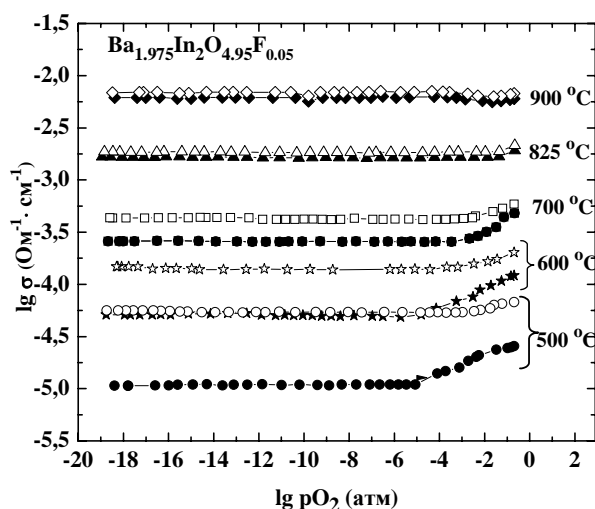


Рис.15. Зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода для состава  $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$  ( $x=0.05$ ) в атмосфере сухого (закрытые значки) и влажного (открытые значки) воздуха

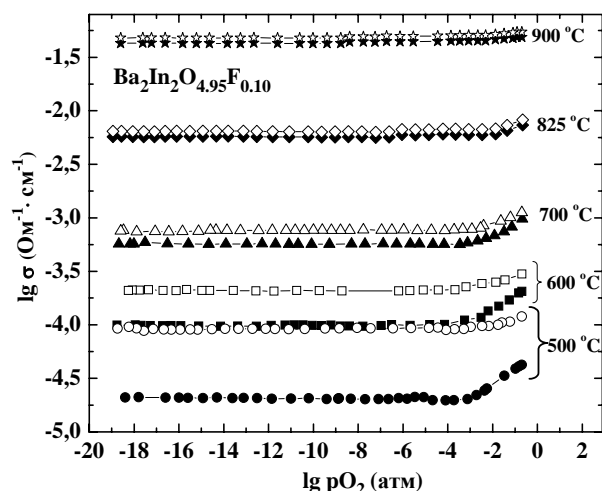


Рис.16. Зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода для состава  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$  ( $y=0.10$ ) в атмосфере сухого (закрытые значки) и влажного (открытые значки) воздуха

Из полученных зависимостей были рассчитаны ионные числа переноса. Их типичные зависимости от парциального давления кислорода представлены на примере состава  $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$  ( $x=0.05$ ) (рис.17). В *сухой атмосфере* с увеличением температуры наблюдался рост ионных чисел переноса во всем исследуемом интервале  $p\text{O}_2$ , а также расширение электролитической области. На воздухе (в окислительной атмосфере) характер проводимости являлся смешанным (ионно-электронным). Во *влажной атмосфере* ионные числа переноса увеличивались во всем исследованном интервале парциальных давлений кислорода.

Типичные температурные зависимости ионных чисел переноса представлены на примере состава  $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$  ( $x=0.05$ ) (рис.18). В *сухой атмосфере* они увеличивались с ростом температуры, и при температуре выше  $800^\circ\text{C}$  ионный транспорт становился доминирующим. Во *влажной атмосфере* в области температур  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  числа переноса были выше, чем в сухой вследствие появления протонного вклада, однако при увеличении температуры они падали, так как концентрация протонов уменьшалась. При  $T > 700^\circ\text{C}$ , когда вода уходила из структуры сложного оксида, ионные числа переноса совпадали со значениями, полученными в сухой атмосфере.

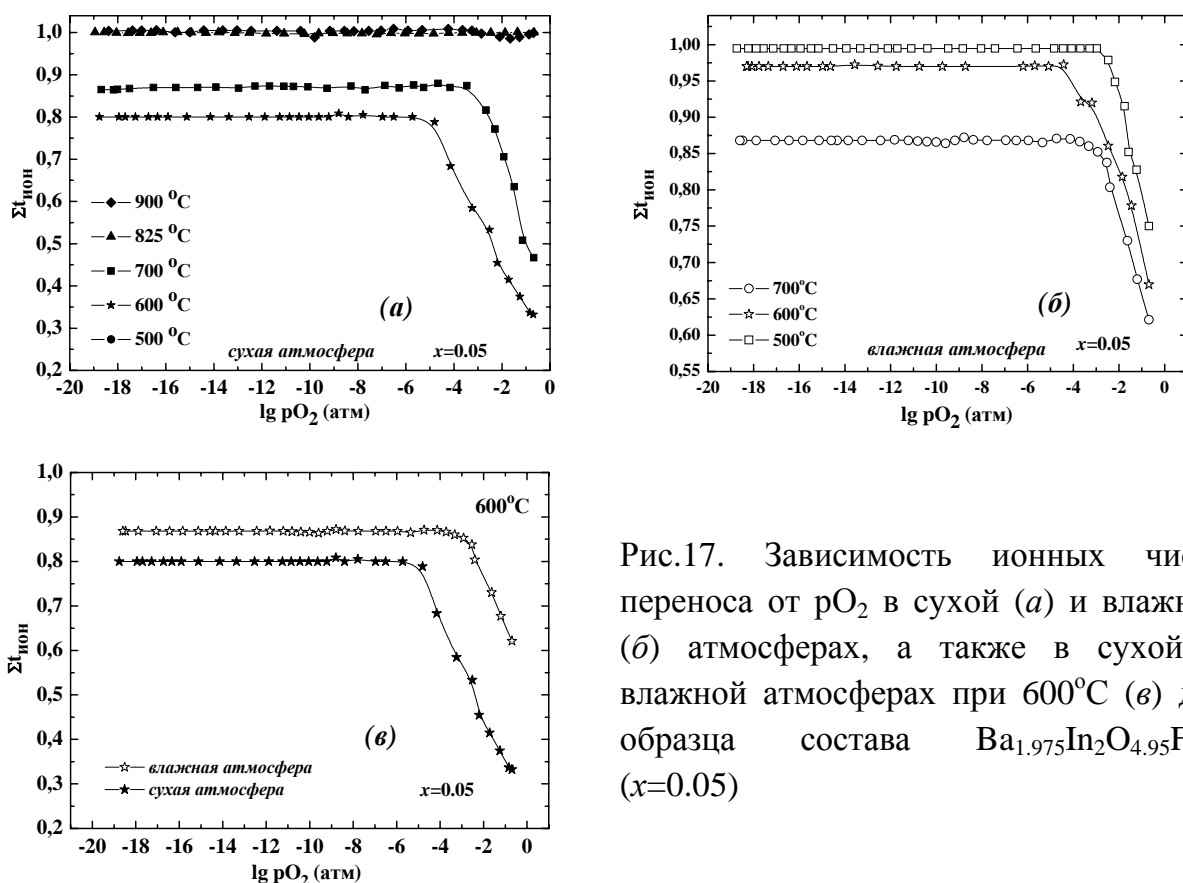


Рис.17. Зависимость ионных чисел переноса от  $p_{\text{O}_2}$  в сухой (а) и влажной (б) атмосферах, а также в сухой и влажной атмосферах при 600 °C (в) для образца состава  $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$  ( $x=0.05$ )

Измерения чисел переноса методом ЭДС были осуществлены с помощью пароводяной концентрационной ячейки (рис.18). Хорошая корреляция экспериментальных кривых с рассчитанными значениями позволяет говорить о правильности расчетов по данным  $\sigma=f(p_{\text{O}_2})$ .

Числа переноса ионов фтора были определены методом поляризационных измерений. С увеличением температуры они увеличивались, при этом их вклад ниже 600 °C был незначительным (рис.18).

Таким образом, все исследованные фазы характеризовались доминирующим протонным транспортом при  $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$  атм и  $T < 500^\circ\text{C}$ .

Концентрационные зависимости ионных чисел переноса показали, что в *сухой атмосфере* при 700 °C кислородно-ионный вклад преобладает над фтор-ионным, однако рост суммарных чисел переноса обеспечивается, в основном, за счет увеличения чисел переноса фтора (рис.19).

Во *влажной атмосфере* наблюдался существенный рост значений ионных чисел переноса при переходе от недопированного  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  к фтор-замещенным составам. При этом  $\Sigma t_{\text{ион}}$  оксифторидов существенно не зависели от количества введенного фтора (рис.20).



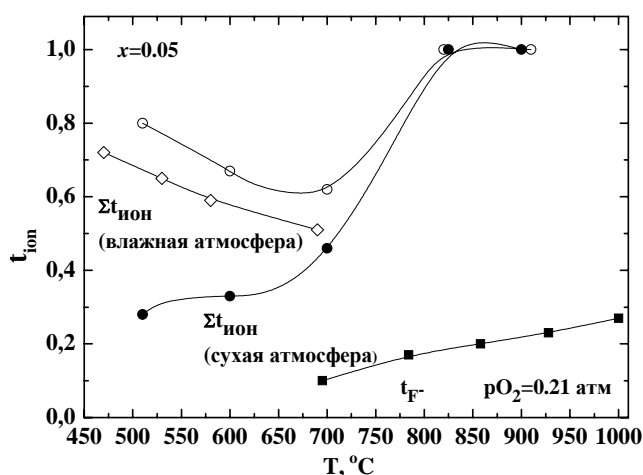


Рис.18. Температурная зависимость суммарных ионных чисел переноса в сухой (закрытые значки) и влажной (открытые значки,  $\diamond$ -метод ЭДС) атмосферах, а также чисел переноса фторид-ионов для состава  $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$  (сухая атмосфера)

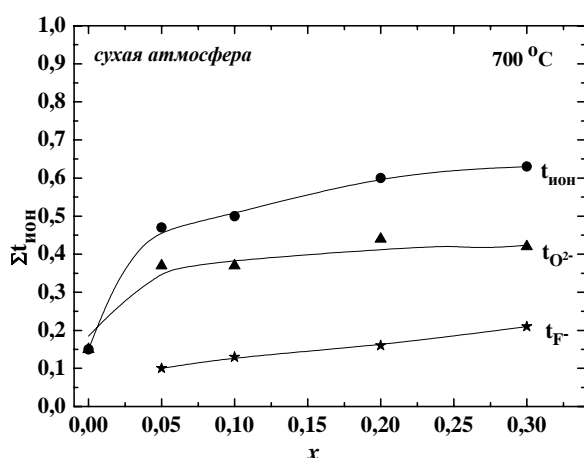


Рис.19. Зависимости ионных, кислородных и фтор-ионных чисел переноса от концентрации фтора для твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  (сухая атмосфера)

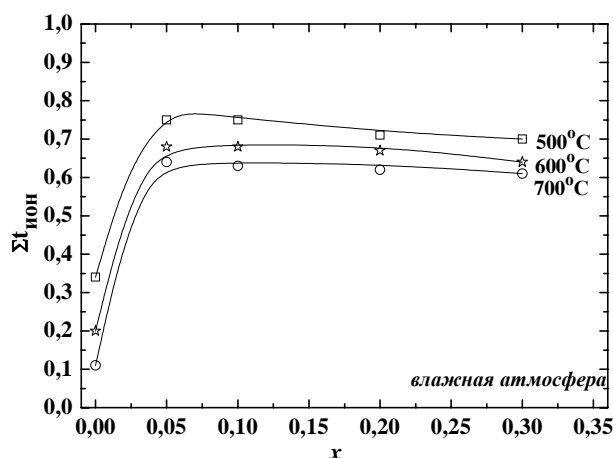


Рис.20. Зависимости ионных чисел переноса от концентрации фтора для твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  (влажная атмосфера)

Объединяя все данные по числам переноса, были рассчитаны парциальные проводимости и проанализированы их концентрационные зависимости. В *сухой атмосфере* при высоких температурах ( $T > 700^\circ\text{C}$ ), то есть в условиях, когда фтор-ионный транспорт заметен, наблюдалось резкое увеличение как общей, так и парциальных проводимостей в области малых концентраций фтора ( $x \leq 0.10$ ,  $y \leq 0.02$ ) (рис. 21 и 23). В области больших концентраций фтора для твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  значения электропроводности изменялись не существенно, а для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$  уменьшались. Во *влажной атмосфере* при температуре появления протонных носителей ( $T < 500^\circ\text{C}$ ), когда числа переноса  $\text{F}^-$  малы, максимальные значения общей и парциальных проводимостей реализовались для составов с малой концентрацией фтора ( $x = 0.10$ ,  $y = 0.02$ ) также как и для сухой атмосферы (рис.22 и 24).

Таким образом, вне зависимости от механизма введения фтора и степени упорядочения вакансий кислорода, для всех исследуемых оксифторидов на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  установлена общая тенденция резкого увеличения проводимости при малых концентрациях допанта. Данный факт обусловлен увеличением подвижности ионных носителей тока.

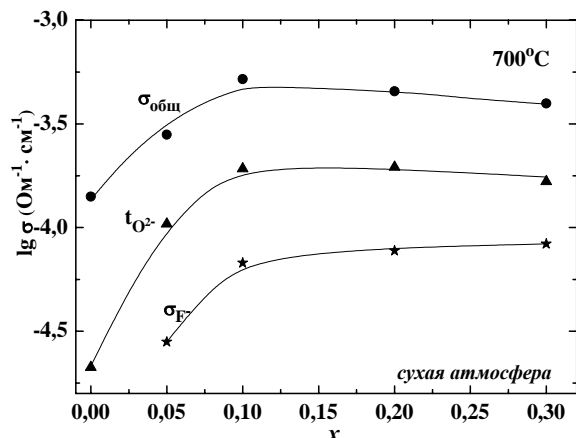


Рис.21. Концентрационные зависимости общей и парциальных электропроводностей для твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  в сухой атмосфере при  $700^\circ\text{C}$

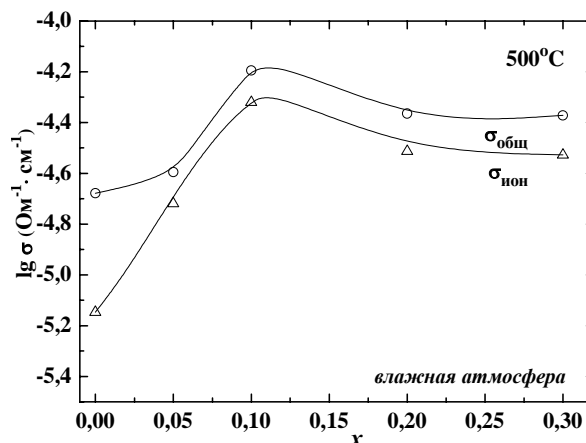


Рис.22. Концентрационные зависимости общей и ионной электропроводностей для твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  во влажной атмосфере при  $500^\circ\text{C}$

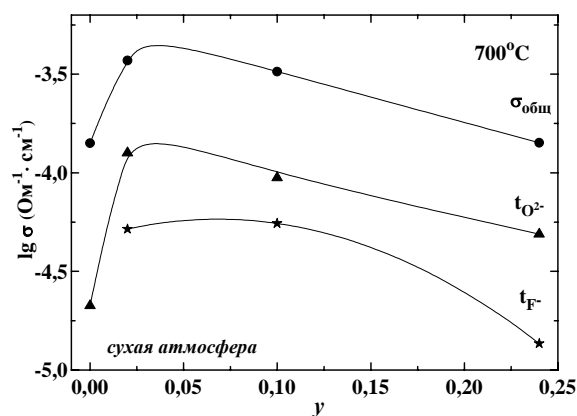


Рис.23. Концентрационные зависимости общей и парциальных электропроводностей твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$  в сухой атмосфере при  $700^\circ\text{C}$

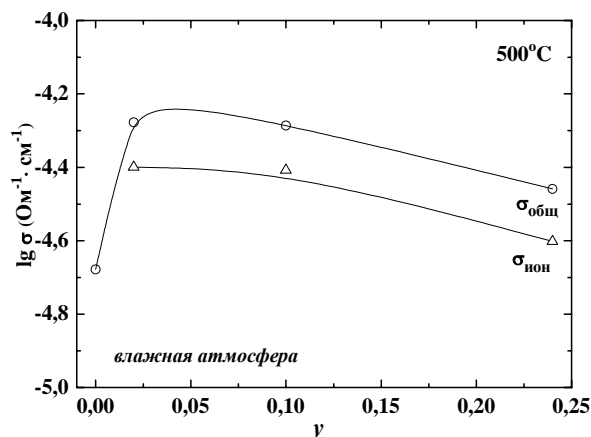


Рис.24. Концентрационные зависимости общей и ионной электропроводностей твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$  во влажной атмосфере при  $500^\circ\text{C}$

Небольшие добавки более подвижного аниона (ионов  $\text{F}^-$ ) способствуют увеличению подвижности кислорода (рис.25 и 26, сухая атмосфера), как результат дополнительных эффектов отталкивания ионов разной природы в анионной подрешетке. Поскольку динамика кислородной подрешетки влияет на подвижность

протонов, то концентрационные зависимости подвижности протонных носителей твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  и  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$  показали рост для тех же концентраций фтора (рис. 27 и 28, влажная атмосфера). Используемый в работе метод анионного допирования может быть рекомендован как общий способ увеличения кислородно-ионной и протонной проводимости фаз с перовскитоподобной структурой.

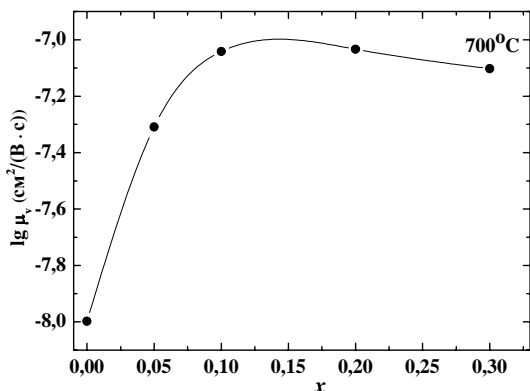


Рис.25. Концентрационные зависимости подвижности вакансий кислорода при 700°C для твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$

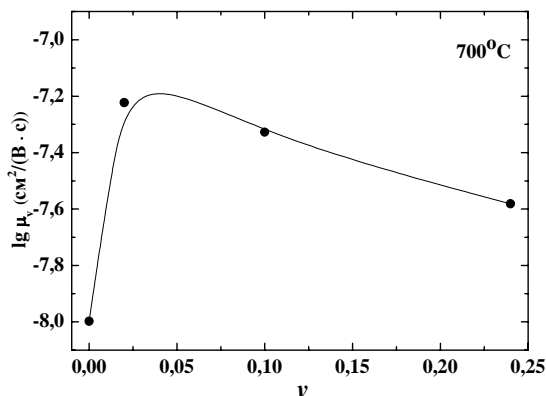


Рис.26. Концентрационные зависимости подвижности вакансий кислорода при 700°C для твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$

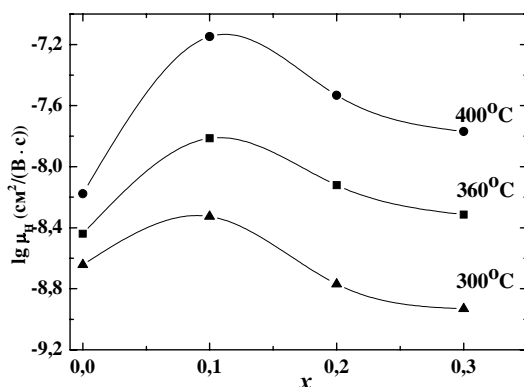


Рис.27. Концентрационные зависимости подвижностей протонов для твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$

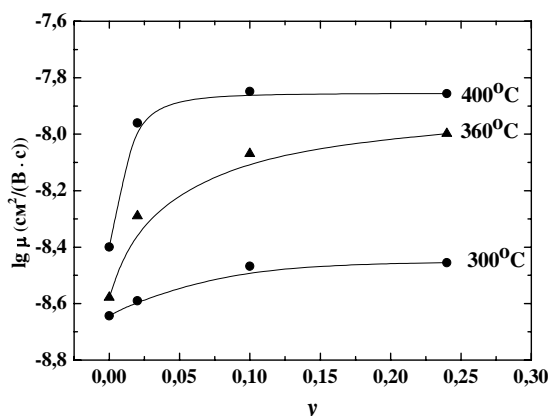


Рис.28. Концентрационные зависимости подвижностей протонов для твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$

## ВЫВОДЫ

1. Впервые получены кислород-дефицитные оксифториды на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ . Для твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ ,  $\text{Ba}_{2+0.5z}\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_z$ ,  $\text{Ba}_{4-0.5k}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-k}\text{F}_k$  установлены границы областей гомогенности:  $0 \leq x \leq 0.30$ ;  $0 \leq y \leq 0.24$ ;  $0 \leq z \leq 0.30$ ;  $0 \leq k \leq 0.30$ .

2. Проведено исследование локальной структуры синтезированных фаз. Присутствие связи индий-фтор в структуре оксифторидов подтверждено наличием в ИК-спектре полосы поглощения  $435 \text{ см}^{-1}$  и соответствующим ему пиком  $400 \text{ см}^{-1}$ .

в КР-спектре. Установлено, что введение фтора приводит к повышению частоты валентных колебаний связи индий-кислород как результат уменьшения ее длины.

3. Обнаружено, что все образцы способны к поглощению воды из газовой фазы. Показано, что ее количество уменьшается с увеличением содержания  $F^-$ , что связано с ростом концентрации тетраэдров  $[InO_3F]$ , недоступных для внедрения воды.

4. Установлено, что основной формой кислородно-водородных группировок, образующихся в процессе поглощения воды, являются  $OH^-$ -группы. Показано, что они являются энергетически неэквивалентными вследствие различного кристаллографического расположения. Установлено, что локализация протонов на фторе не происходит. Присутствие фтора в структуре сложного оксида не приводит к изменению форм кислородно-водородных групп, однако способствует образованию более прочных водородных связей.

5. Проведено комплексное исследование электрических свойств кислород-дефицитных оксифторидов. Проанализировано изменение типа и величины электропроводности в зависимости от параметров внешней среды ( $T$ ,  $pO_2$ ,  $pH_2O$ ) и состава твердого раствора.

Установлено, что в сухой атмосфере ( $pH_2O = 3.5 \cdot 10^{-5}$  атм) при  $pO_2 = 0.21$  атм оксифториды проявляют смешанный кислородно-дырочный тип проводимости, при этом ионная проводимость осуществляется как по ионам кислорода, так и по фторид-ионам. Доля ионного переноса увеличивается с ростом температуры и при  $800^\circ C$  достигает 100%. Числа переноса фторид-ионов растут с увеличением температуры и концентрации фтора, однако их вклад ниже  $600^\circ C$  незначителен ( $<10\%$ ).

Во влажной атмосфере ( $pH_2O = 2 \cdot 10^{-2}$  атм) при температурах ниже  $700^\circ C$  появляется вклад протонной составляющей проводимости. Концентрация протонных носителей растет с понижением температуры и обуславливает рост ионной составляющей проводимости.

6. Впервые обнаружено, что независимо от механизма введения фтора и степени упорядочения вакансий кислорода, для всех исследуемых оксифторидов наблюдается рост проводимости при малых концентрациях фтора. Данный эффект обусловлен дополнительным электростатическим отталкиванием ионов  $F^-$  и ионов кислорода в анионной подрешетке, приводящим к активации кислородной подрешетки и увеличению подвижности как кислорода, так и протонов.

#### Список цитированной литературы

1. Kharton V.V. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review [Text] / V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson // Solid State Ionics. – 2004. – V.174. – P. 135–149.
2. Shannon R.D. Ionic Radii [Text] / Acta Crystallographica. – 1976. – V. A32. – P.155-169.

3. Goodenough J.B. Oxide-ion conduction in  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$  (M=Ce, Hf, or Zr) [Text] / J.B. Goodenough, J.E. Ruiz-Diaz, Y.S. Zhen // Solid State Ionics - 1990. - V.44. - P.21-31.
4. Tenailleau C. Composition-induced structural phase transition in the  $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) system [Text] / C. Tenailleau, A. Pring, S.M. Moussa, Y. Liu, R.L. Withers, S. Tarantino, M. Zhang, M.A. Carpenter // Journal of Solid State Chemistry. - 2005. - V.178. - P. 882–891.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов:

1. Тарасова Н.А., Спесивцева И.В. Процессы гидратации и электрические свойства  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-y}\text{F}_{2x+2y}$  // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». - 2010. - №08 (88). - С.98-102.
2. Тарасова Н.А. Структура и транспортные свойства фтор-замещенных протонных проводников на основе  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». - 2011. - №06 (98). - С.25-28.
3. Animitsa I., Tarasova N., Filinkova Ya. Electrical properties of the fluorine-doped  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  // Solid State Ionics. - 2012. - V.207. - P.29-37.
4. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимица И.Е. Процессы гидратации и формы кислородно-водородных группировок в оксифторидах  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  // Журнал физической химии. - 2012. - Т.86. - №8. - С.1345-1349.
5. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимица И.Е. Электрические свойства оксифторидов  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5x}\text{F}_x$  со структурой браунмиллерита // Электрохимия. - 2013. - Т.49. - №1. - С.1-7.

#### Другие публикации:

6. Тарасова Н.А., Спесивцева И.В., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Ионный перенос во фтор-допированном  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  // Тезисы докладов V российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики». Санкт-Петербург. 2009. С. 197.
7. Тарасова Н.А., Спесивцева И.В. Влияние анионного допирования в  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  на транспортные свойства // Материалы докладов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010». М. 2010.
8. Тарасова Н.А., Спесивцева И.В., Анимица И.Е. Фазовые равновесия и структура образующихся фаз в системе  $\text{BaO-BaF}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований 2010». Одесса, Украина. 2010. С.85-87.
9. Тарасова Н.А., Яковлева А.А., Анимица И.Е. Синтез и транспортные свойства фтор-замещенных кислороддефицитных перовскитов на основе  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  // Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2010. С.221-222.
10. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Спесивцева И.В., Анимица И.Е. Электрические свойства твердых растворов  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-y}\text{F}_{2x+2y}$  // Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2010. С.218-219.

11. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Яковлева А.А., Анимица И.Е. Анионное допирование кислороддефицитных перовскитов  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  // Тезисы XLVI Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии. М. 2010.
12. Тарасова Н.А. Электрические свойства фтор-замещенных кислороддефицитных перовскитов // Труды I Международной научно-практической конференции «Наука и современность -2010». Новосибирск. 2010. С.64-66.
13. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Косарева О.А., Анимица И.Е. Влияние анионного допирования на транспортные свойства протонных проводников  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  // Труды 10-го Совещания с международным участием «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела». Черноголовка. 2010. С.95.
14. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Яковлева А.А., Анимица И.Е. Влияние анионного допирования в  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  на транспортные свойства // Тезисы докладов региональной студенческой научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». Улан-Удэ. 2010. С.59-61.
15. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимица И.Е. Анионное допирование протонных проводников  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  // Тезисы докладов VI российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики». Санкт-Петербург. 2010. С.109.
16. Филинкова Я.В., Тарасова Н.А. Синтез и электрические свойства фтор-замещенных кислороддефицитных браунмиллеритов  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_{2x}$  // Материалы докладов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011». М. 2011.
17. Филинкова Я.В., Тарасова Н.А., Журик Н.В., Анимица И.Е. Электрические свойства твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_{2x}$  // Тезисы докладов XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2011. С.329-330.
18. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Баскакова С.А., Анимица И.Е. Синтез и транспортные свойства  $\text{Ba}_{2+0,5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  // Тезисы докладов XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2011. С. 370-371.
19. Филинкова Я.В., Тарасова Н.А., Анимица И.Е. Влияние гетеровалентного замещения  $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$  на электрические свойства  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  // Тезисы докладов XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2011. С. 374-375.
20. Яковлева А.А., Тарасова Н.А. Исследование структуры и свойств протонных проводников на основе  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ , формирующихся при гетеровалентном допировании  $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$  // Тезисы докладов V Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире». Санкт-Петербург. 2011. С. 266-268.
21. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимица И.Е. Влияние анионного допирования в  $\text{Ba}_{2+0,5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  на транспортные свойства // Тезисы докладов Всероссийской международной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». Улан-Удэ. 2011. С.53-54.
22. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимица И.Е. Синтез и транспортные свойства новых фтор-замещенных проводников на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  // Тезисы докладов

- Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики». Черноголовка. 2011. С.151.
23. Animitsa I., Tarasova N. Synthesis, structure and electrical properties of fluoride substituted  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  // 18th International Conference on Solid State Ionics. Warszawa, Poland. 2011. P.280.
24. Тарасова Н.А. Синтез новых перовскитоподобных оксифторидов и изучение их физико-химических свойств как высокотемпературных протонпроводящих проводников // Сборник аннотаций научных работ финалистов всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках всероссийского фестиваля науки. Казань. 2011. Т.2.С.8.
25. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимица И.Е. Физико-химические свойства анион-допированного  $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$  браунмиллерита  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  // Труды XIII Международного междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Ростов-на-Дону - п. Лоо. 2011. С. 156-159.
26. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимица И.Е. Влияние анионного допирования на физико-химические свойства  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_{2x}$  // Труды XIII Международного междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Ростов-на-Дону - п. Лоо. 2011. С. 152-155.
27. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимица И.Е. Протонный транспорт и процессы гидратации в оксифторидах  $\text{Ba}_{2+0.5x}\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_x$  со структурой браунмиллерита // Труды VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики - ЭХЭ-2011». Саратов. 2011. С. 407-410.
28. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимица И.Е. Структура и транспортные свойства фтор-замещенного  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  // Тезисы докладов XI Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012». Екатеринбург. 2012. С.180.
29. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В. Влияние анионного допирования на структуру и транспортные свойства кислороддефицитных браунмиллеритов в системе  $\text{BaO-BaF}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  // Материалы докладов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012». М. 2012. С.86.
30. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимица И.Е. Анионное допирование как способ модификации транспортных свойств  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  // Тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2012. С.300-301.
31. Тарасова Н.А., Анимица И.Е. Структура, процессы гидратации и формы кислородно-водородных группировок в оксифторидах  $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  // Тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2012. С.299.
32. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимица И.Е. Влияние анионного допирования на подвижность носителей заряда в системе  $\text{BaO-BaF}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  // Труды 11-го Совещания с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черноголовка. 2012. С.241.
33. Тарасова Н.А., Анимица И.Е. Влияние анионного замещения  $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$  на локальную структуру  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  // Труды XV международного междисциплинарного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов". г.Ростов-на Дону – п.Лоо. 2012. Т. 2. С.281-283.

34.Тарасова Н.А., Анимица И.Е. Влияние полианионного эффекта на подвижность ионных носителей тока // Труды XV международного междисциплинарного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов", г.Ростов-на Дону – п.Лоо. 2012. Т. 2. С.284-286.